

## 明 細 書

コーティング剤用表面張力制御剤およびそれを含有するコーティング剤

## 5 技術分野

本発明は、コーティング剤の塗装膜の表面張力を適度に調整するために用いられるコーティング剤用表面張力制御剤、およびそれを含有するコーティング剤に関する。

## 背景技術

- 10 プラスチック製品等の表面をコーティング剤で塗装する際、色分かれ、残泡、レベリング不良、濡れ不良が生じることがある。これらの発生を防ぐために、塗装膜の表面張力を低下させるシリコーン樹脂のような添加剤が予めコーティング剤に添加される。

- 特開平09-255754号公報には、塗料用レベリング剤及び／または塗料用消  
15 泡剤としてシリコーン系重合体を硬化型組成物に添加する例が開示されている。

しかし、塗装膜の表面張力が極端に低下すると、塗装膜への上塗り適性や塗装膜の耐汚染性が低下してしまう。

- 本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、コーティング剤の塗装膜の表面張力を適度に調整し、塗装膜に優れた上塗り適性や耐汚染性を持たせることがで  
20 きるコーティング剤用表面張力制御剤、およびそれを含有するコーティング剤を提供することを目的とする。

## 発明の開示

前記の目的を達成するためになされた本発明のコーティング剤用表面張力制御剤は、フッ素置換アルキル（メタ）アクリレートモノマー（A）と、アルキル（メタ）アクリレートモノマー（B）と、ヒドロキシ基またはエーテル基含有アルキル（メタ）アクリレートモノマー（C）とが共重合しており、(A) : {(B) + (C)} が 3 ~ 60 重量部 : 40 ~ 97 重量部であるフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物を成分とするものである。

同じく本発明のコーティング剤用表面張力制御剤は、前記のモノマー（A）と、モノマー（B）と、モノマー（C）と、スチレン、アルキルビニルエーテル、 $\alpha$ -オレフィン、無水マレイン酸から選ばれる少なくとも 1 種類のビニルモノマー（D）とが共重合したフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物を成分とするものである。

フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物の重量平均分子量は 1500 ~ 30000 であることが好ましい。前記重量平均分子量未満の場合、塗装膜の物性が低下してしまうおそれがあり、前記重量平均分子量を超える場合、コーティング剤の粘度が高くなりすぎて取り扱いにくくなってしまう。

前記モノマー（A）は、炭素数 2 ~ 18 のパーフルオロアルキル基を含有するアルキル（メタ）アクリレートである。具体的には、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレートが挙げられる。

前記モノマー（A）は、3 ~ 60 重量部用いられることが好ましい。3 重量部未満であると塗装膜の表面張力が高すぎて適当でなく、60 重量部より多いと溶解性が悪くなり生成が困難となる。

前記モノマー (B) は、炭素数 1 ～ 30 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートである。具体的には、メチルメタクリレート、エチルヘキシルアクリレート、エチルヘキシルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレートが挙げられる。

5 前記モノマー (C) は、下記式 (1)



(式 (1) 中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $-\text{A}$  は炭素数 2 ～ 4 のヒドロキシアルキル基、そのアルキル置換基、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を含有するアルキルモノアルキレングリコール基、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を含有するアルキルポリアル  
10 キレングリコール基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基を含有するアルケニルモノアルキレングリコール基、炭素数 2 ～ 18 のアルケニル基で置換されたポリアルキレングリコール基) で示される少なくとも一種類のヒドロキシ基またはエーテル基含有アルキル (メタ) アクリレートである。

モノマー (C) は、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、メトキシトリエ  
15 チレングリコールメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノメタクリレート、ポリエチレングリコールポリテトラメチレングリコールモノメタクリレートが挙げられる。

モノマー (D) は、スチレン、直鎖状でも分岐鎖でも環状でもよいアルキルビニル  
20 エーテルや  $\alpha$ -オレフィン、無水マレイン酸が挙げられる。モノマー (D) は、前記重合体中、1 ～ 40 重量部であることが好ましい。

本発明のコーティング剤用表面張力制御剤は、例えば前記フッ素含有 (メタ) アク

リル系共重合物が不活性溶媒に溶解しているものである。

不活性溶媒は、フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物を溶解し、コーティング剤等と混和できるものが好ましい。具体的にはキシレン等の芳香族溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶剤、3-メチルー3-メトキシブタノール等のアルコール系溶剤である。これらの溶剤は単独で使用しても、混合して使用してもよい。

本発明のコーティング剤は、前記した本発明のコーティング剤用表面張力制御剤を含有するものである。このコーティング剤の成分は、表面張力制御剤以外の成分として、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ樹脂等や種々の反応性ポリマー、オリゴマー、モノマーが挙げられるが、中でもアクリル系樹脂が好ましい。

#### 発明を実施するための形態

本発明のコーティング剤用表面張力制御剤は、成分であるフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物が以下のようにして生成される。モノマー（A）と、モノマー（B）と、モノマー（C）と、モノマー（D）とを、ラジカル重合開始剤存在下、溶媒中に滴下して加熱することでランダム重合させる。または、モノマー（A）と、モノマー（B）と、モノマー（C）と、モノマー（D）とを、ブロック共重合開始剤存在下、別々に溶媒中に滴下して加熱することでブロック共重合させて生成してもよい。

前記ラジカル重合開始剤としては、過酸化物、アゾ化合物等一般にラジカル重合に用いられる開始剤を使用することができる。具体的には、ジ-tert-ブチルパーオキサイドであるパーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）、パーブチルO（日本油

脂（株）製の商品名）、パーテトラA（日本油脂（株）製の商品名）が挙げられる。

前記ブロック共重合開始剤は、2段分解型2官能開始剤、例えば1,1-ビス（tert-ブチルペルオキシ）-2-メチルシクロヘキサンが挙げられる。

本発明のコーティング剤用表面張力制御剤は、水系、非水系いずれのコーティング剤にも適用することができる。

本発明のコーティング剤は、予め調製した一般的なコーティング剤に、前記した本発明のコーティング剤用表面張力制御剤を添加し、混合して調製される。コーティング剤用表面張力制御剤は、コーティング剤に対して固形分が、0.05～2.0重量%、好ましくは0.1～1.0重量%となる程度添加する。得られたコーティング剤からは、表面張力が適度に調整された塗装膜を得ることができる。

（水系コーティング剤への適用）

以下、本発明を適用するコーティング剤用表面張力制御剤を含有する水系コーティング剤を調製した例を実施例1～4に示し、本発明を適用外のコーティング剤用表面張力制御剤を含有する水系コーティング剤を調製した例を比較例1～3に示す。

（実施例1）

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器に3-メチルー3-メトキシブタノールであるソルフィット（（株）クラレ製の商品名）150重量部を入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、トリフルオロエチルメタクリレートであるライトエステルM-3F（共栄社化学（株）製の商品名）5重量部、メチルメタクリレート47.5重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート47.5重量部、パーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）1重量部の混合溶液を約1時間かけてソルフィットに滴下した。120℃で2時間反応させ、フッ素含有（メタ）アクリル系共

重合物液を得た。得られたフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、11000であった。

- 次いで、水性建物用エマルジョンコーティング剤青（株）アサヒペン製）30g、
- 5 水性建物用エマルジョンコーティング剤白（株）アサヒペン製）30gに前記フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液0.75gを加え、ラボディスパーを用いて3000rpmで3分間混合して、水系コーティング剤を調製した。

（実施例2）

- 還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にソルフィット（株）クラ
- 10 レ製の商品名）150重量部を入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、ライトエステルM-3F（共栄社化学（株）製の商品名）40重量部、エチルヘキシルメタクリレート30重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート30重量部、パーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）1重量部の混合溶液を約1時間かけてソルフィットに滴下した。120℃で2時間反応させ、フッ素含有（メタ）アクリル系共重
- 15 合物液を得た。得られたフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、35000であった。

- 次いで、実施例1のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてこのフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、水
- 20 系コーティング剤を調製した。

（実施例3）

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にソルフィット（株）クラ

レ製の商品名) 150重量部を入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、  
ライトエステルM-3F (共栄社化学(株)製の商品名) 15重量部、ブチルメタクリレート30重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート55重量部、パーブチルD  
(日本油脂(株)製の商品名) 1重量部の混合溶液を約1時間かけてソルフィットに  
5 滴下した。120℃で2時間反応させ、フッ素含有(メタ)アクリル系共重合物液を得た。得られたフッ素含有(メタ)アクリル系共重合物液について重量平均分子量を  
ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、15000であった。

次いで、実施例1のフッ素含有(メタ)アクリル系共重合物液に代えてこのフッ素  
10 含有(メタ)アクリル系共重合物液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、水系コーティング剤を調製した。

#### (実施例4)

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にソルフィット((株)クラ  
レ製の商品名) 200重量部を入れて、液温を110℃に保温した。窒素雰囲気下で、  
15 パーフルオロオクチルエチルメタクリレートであるライトエステルFM-108 (共  
栄社化学(株)製の商品名) 20重量部、n-ブチルアクリレート15重量部、2-ヒ  
ドロキシエチルアクリレート65重量部、パーブチルO (日本油脂(株)製の商品名)  
5.0重量部の混合溶液を約1時間かけてソルフィットに滴下した。110℃で2時  
間反応させ、フッ素含有(メタ)アクリル系共重合物液を得た。得られたフッ素含有  
20 (メタ)アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロ  
マトグラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、5000であった。

次いで、水性アルキッド樹脂アロロン376 ((株)日本触媒製の商品名) 85g、

メラミン樹脂ウォーターゾールS-695（大日本インキ化学工業（株）製の商品名）15gをラボディスパーを用いて2000rpmで5分間混合した。この水系コーティング剤に前記フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を固形分で0.1%加え、2000rpmで5分間混合して、水系コーティング剤を調製した。

5 （比較例1）

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にソルフィット（（株）クラレ製の商品名）150重量部を入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、ライトエステルM-3F（共栄社化学（株）製の商品名）80重量部、メチルメタクリレート10重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート10重量部、パーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）1重量部の混合溶液を約1時間かけてソルフィットに滴下した。120℃で2時間反応させたが、反応途中で生成物がソルフィットに不溶となり、フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液は得られなかった。

（比較例2）

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた装置にソルフィット（（株）クラレ製の商品名）150重量部を入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、メチルメタクリレート50重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート50重量部、パーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）1重量部の混合溶液を約1時間かけてソルフィットに滴下した。120℃で2時間反応させ、（メタ）アクリル系共重合物液を得た。得られた（メタ）アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、11000であった。

次いで、実施例1のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてこの（メタ）



アクリル系共重合物液を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして、水系コーティング剤を調製した。

(比較例 3)

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にソルフィット（(株)クラ  
5 レ製の商品名）200重量部を入れて、液温を110℃に保温した。窒素雰囲気下で、  
ラウリルメタクリレート20重量部、n-ブチルアクリレート15重量部、2-ヒドロ  
キシエチルアクリレート65重量部、パーブチルO（日本油脂（株）製の商品名）5.  
0重量部の混合溶液を約1時間かけてソルフィットに滴下した。110℃で2時間反  
応させ、フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を得た。得られたフッ素含有（メ  
10 タ）アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマト  
グラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、7000であった。

次いで、実施例 4 のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてこの（メタ）  
アクリル系共重合物液を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして、水系コーティン  
グ剤を調製した。

15 実施例 1～4 および比較例 1～3 の各水系コーティング剤の物性を調べるため、塗  
装膜および塗液の表面張力の測定、色分かれ防止性能の評価、消泡性能の評価、レベ  
リング性能（バーコーターの痕跡の有無）、塗液の接触角測定、基材湿潤性能の評価を  
行った。

(塗装膜の表面張力の測定)

20 試験紙にコーティング剤を250  $\mu$ mアプリケーターを用いて塗布し、次いで標準  
液(ホルムアミド/エチレングリコールモノエチルエーテル)を綿棒を用いて塗布し、  
2秒間放置した後の状態を観察した。標準液はJ I S K-6768：ポリエチレン

およびポリプロピレンフィルムの濡れ性試験方法を参考にし、表 1 に示す換算値を用いた。標準液を塗布して 2 秒後にもなお標準液塗布時の状態を維持していた場合は、さらに表面張力の高い標準液を用いて同様の操作を繰り返した。一方標準液を塗布して 2 秒後に全体的な収縮を生じた場合は、さらに表面張力の低い標準液を用いて同様の操作を繰り返した。これらの操作を繰り返し、塗装膜の表面を 2 秒間濡らした状態で維持することができる標準液の種類を選定し、その標準液の表面張力を塗装膜の表面張力とした。

表 1

標準液	ホルムアミド (V/V %)	エチレングリコール モノエチルエーテル (V/V %)	表面張力 ( $\mu$ N/cm)
a	2 6 . 5	7 3 . 5	3 4
b	3 5 . 0	6 5 . 0	3 5
c	4 2 . 5	5 7 . 5	3 6
d	4 8 . 5	5 1 . 5	3 7
e	5 4 . 0	4 6 . 0	3 8

#### 10 (塗液の表面張力の測定)

コーティング剤中にリングを浸した。0. 5 mm/min の速度でリングを上方へ引き上げながらリングに膜を形成し、ダイノメーター（ビックケミー製）を用いて表面張力を測定した。

#### (色分かれ防止性能の評価)

15 試験紙にコーティング剤を 250  $\mu$ m アプリケーターを用いて塗布し 15 分間放置

した。15分後にラビングし、室温にて一晚乾燥させた後、背景部とラビング部の色差を色彩色差計CR-200（ミノルタ（株）製）を用いて測定した。

（消泡性能の評価）

- コーティング剤に中毛ローラーを浸して回転させ、コーティング剤をアルミ板上に
- 5 塗装した後、目視により消泡を観察して、消泡するまでの時間を計測した。

（レベリング性能の評価）

コーティング剤をバーコーター50を用いてアルミ板上に塗装した後、バーコーターの痕跡の有無を目視により観察した。

（塗液接触角の測定）

- 10 コーティング剤の液滴約4 $\mu$ Lをポリテトラフルオロエチレン（PTFE）板に滴下させ、接触角計（共和界面化学（株）製）を用いて接触角の計測を行った。

（基材湿潤性能の評価）

PTFE板にコーティング剤を100 $\mu$ mアプリケーターを用いて塗布した後、PTFE板に対しての濡れを目視により観察した。

- 15 なお、比較のため、ブランク試験およびグラノール試験を行った。フッ素含有（メタ）アクリル系共重合液を全く添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にしてコーティング剤を調製してブランクAとし、実施例1のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合液に代えてポリエーテル変性シリコン100%であるグラノール400（共栄社化学（株）製の商品名）を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコーティング剤を調製してグラノール試料Aとした。ブランクおよびグラノール試料の塗装
- 20 膜および塗液の表面張力の測定、色分かれ防止性能の評価、消泡性能の評価、レベリング性能の評価を行った。

- また、基材湿潤性能の評価は、ブランク試験およびポリフローA試験を行った。フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を全く添加しなかったこと以外は、実施例4と同様にしてコーティング剤を調製してブランクBとし、実施例4のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてポリエーテル変性シリコーン100%であるポリ
- 5 フローKL245（共栄社化学（株）製の商品名）を用いたこと以外は、実施例4と同様にしてコーティング剤を調製してポリフロー試料Aとした。

ブランクBおよびポリフロー試料Aの塗装膜および塗液の表面張力の測定、塗液の接触角測定、基材湿潤性能の評価を行った。

それぞれの結果を表2～6に示す

10

表 2

	表面張力 ( $\mu\text{N/cm}$ )	
	塗装膜	塗液
実施例1	37	36.1
実施例2	37	35.8
実施例3	37	36.2
実施例4	34	20.1
比較例1	—	—
比較例2	37	36.7
比較例3	34	29.8
ブランクA	37	36.7
ブランクB	34	31.5
グラノールA	35	35.0
ポリフローA	32	29.8

表 3

	色分かれ防止性			
	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
実施例 1	0.22	0.03	-0.19	0.29
ブランク A	-0.89	-0.32	-1.70	1.94

表 4

	消泡性能 (消泡までの時間)
実施例 2	13 秒
ブランク A	300 秒

5

表 5

	レベリング性能 (バーコーターの痕跡の有無)
実施例 3	なし
ブランク A	あり

表 6

	P T F E板への塗液の 接触角 (°)	基材湿潤性能
実施例 4	38.3	濡れる
比較例 3	61.2	濡れず
ブランク B	63.2	濡れず
ポリフロー A	55.2	濡れず

- 表 2～6 から明らかなとおり、実施例 1～3 のコーティング剤は比較例 1、2、ブランクに比べて、塗液の表面張力が低下しているが、塗装膜の表面張力の低下がなく、
- 5 色分かれ防止性能、消泡性能、レベリング性能が向上していた。

また、実施例 1～3 のコーティング剤は、以上の優れた性能を有するが、グラノー  
ル試料のような塗装膜の表面張力の低下はない。

- さらに、実施例 4 のコーティング剤は、比較例 3、ブランクおよびポリフロー A 試  
料に比べて、塗液の表面張力が低下しているが、塗装膜の表面張力の低下がなく、P
- 10 T F E板における塗液の接触角が低下し、基材に対する湿潤性能が向上した。

(非水系コーティング剤への適用)

以下、本発明を適用するコーティング剤用表面張力制御剤を含有する非水系コーテ  
ィング剤を調製した例を実施例 5～8 に示し、本発明を適用外のコーティング剤用表  
面張力制御剤を含有する非水系コーティング剤を調製した例を比較例 4～6 に示す。

- 15 (実施例 5)

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にキシレン 150 重量部を

入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、ライトエステルM-3F（共栄社化学（株）製の商品名）5重量部、エチルヘキシルメタクリレート55重量部、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート40重量部、パーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）1重量部の混合溶液を約1時間かけてキシレンに滴下した。1  
5 20℃で2時間反応させ、フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を得た。得られたフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、11000であった。

次に、まず以下のようにしてコーティング剤の主剤（黒）およびコーティング剤の  
10 主剤（白）を調製した。不揮発成分50%であって水酸基価50であるアクリルポリオール樹脂のトルエン-酢酸ブチル溶液 アクリディックA-801（大日本インキ化学工業（株）製の商品名）34g、カーボンブラックとしてFW-200（デグサ製の商品名）4.5g、顔料分散剤として不揮発分30%であるフローレンDOPA  
17（共栄社化学（株）製の商品名）4.5g、シンナー（キシレン/酢酸ブチル=  
15 70/30）19.0g、および直径1.5~2.0mmのガラスビーズ200gを225mlのガラス瓶に加え、ペイントシェイカーにより1時間攪拌した。1時間後、アクリディックA-801の71.6gを加えてレッドダウンしてガラスビーズを瀘別し、コーティング剤の主剤（黒）を調製した。次にアクリディックA-801の2  
0.5g、酸化チタンとしてCR-93（石原産業（株）製の商品名）25.8g、  
20 顔料分散剤としてフローレンDOPA17（共栄社化学（株）製の商品名）2.6g、シンナー（キシレン/酢酸ブチル=70/30）11.6g、および直径1.5~2.0mmのガラスビーズ200gを225mlのガラス瓶に加え、ペイントシェイカー

により1時間攪拌した。1時間後、アクリディックA-801の71.1gを加えてレッドダウンしてガラスビーズを瀝別し、コーティング剤の主剤（白）を調製した。

得られたコーティング剤の主剤（黒）15gおよびコーティング剤の主剤（白）85gに、前記フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液1.25gを加え、ラボディ  
5 スパーを用いて3000rpmで3分間混合した。この混合コーティング剤100g  
に対してスミジュールN-75（住友バイエルウレタン（株）製の商品名）15.6  
gを加えてさらに1000rpmで2分間混合し、非水系コーティング剤を調製した。

（実施例6）

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にキシレン150重量部を  
10 入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、ライトエステルM-3F（共  
栄社化学（株）製の商品名）40重量部、ラウリルメタクリレート50重量部、プト  
キシエチルメタクリレート10重量部、パーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）  
1重量部の混合溶液を約1時間かけてキシレンに滴下した。120℃で2時間反応さ  
せ、フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を得た。得られたフッ素含有（メタ）  
15 アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラ  
フ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、35000であった。

次いで、実施例5のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてこのフッ素  
含有（メタ）アクリル系共重合物液を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、非  
水系コーティング剤を調製した。

20 （実施例7）

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にキシレン150重量部を  
入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、ライトエステルM-3F（共



栄社化学 (株) 製の商品名) 15 重量部、エチルヘキシルメタクリレート 35 重量部、  
ブトキシエチルメタクリレート 30 重量部、パーブチルD (日本油脂 (株) 製の商品  
名) 1 重量部の混合溶液を約 1 時間かけてキシレンに滴下した。120℃で2時間反  
5 応させ、フッ素含有 (メタ) アクリル系共重合物液を得た。得られたフッ素含有 (メ  
タ) アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマト  
グラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、35000であった。

次いで、実施例5のフッ素含有 (メタ) アクリル系共重合物液に代えてこのフッ素  
含有 (メタ) アクリル系共重合物液を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、非  
水系コーティング剤を調製した。

#### 10 (実施例8)

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にキシレン200重量部を  
入れて、液温を110℃に保温した。窒素雰囲気下で、パーフルオロオクチルエチル  
メタクリレートであるライトエステルFM-108 (共栄社化学 (株) 製の商品名)  
20 重量部、n-ブチルアクリレート60重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート  
15 15 重量部、パーブチルO (日本油脂 (株) 製の商品名) 5.0 重量部の混合溶液を  
約 1 時間かけてキシレンに滴下した。110℃で2時間反応させ、フッ素含有 (メタ)  
アクリル系共重合物液を得た。得られたフッ素含有 (メタ) アクリル系共重合物液に  
ついて重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン  
換算した値で求めたところ、7000であった。

20 次いで、溶剤系アルキッド樹脂ベッコライトM-6003-60 (大日本インキ化  
学工業 (株) 製の商品名) 70 g、メラミン樹脂スーパーベッカミンL-117-6  
0 (大日本インキ化学工業 (株) 製の商品名) 30 gをラボディスパーを用いて20

00rpmで5分間混合した。この非水系コーティング剤に前記フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を固形分で0.1%加え、2000rpmで5分間混合して、非水系コーティング剤を調製した。

（比較例4）

- 5 還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にキシレン150重量部を入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、ライトエステルM-3F（共栄社化学（株）製の商品名）80重量部、エチルヘキシルメタクリレート10重量部、ブトキシエチルメタクリレート10重量部、パーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）1重量部の混合溶液を約1時間かけてキシレンに滴下した。120℃で2時間反
- 10 応させたが、反応途中で生成物がキシレンに不溶となり、フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を得られなかった。

（比較例5）

- 還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた装置にキシレン150重量部を入れて、液温を120℃に保温した。窒素雰囲気下で、エチルヘキシルメタクリレート50重量部、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート50重量部、パーブチルD（日本油脂（株）製の商品名）1重量部の混合溶液を約1時間かけてキシレンに滴下した。120℃で2時間反応させ、（メタ）アクリル系共重合物液を得た。得られた（メタ）アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換算した値で求めたところ、11000であっ
- 20 た。

次いで、実施例5のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてこの（メタ）アクリル系共重合物液を用いたこと以外は、実施例5と同様にして、非水系コーティ

ング剤を調製した。

(比較例6)

還流冷却器、温度計、攪拌機および滴下槽を備えた容器にキシレン200重量部を入れて、液温を110℃に保温した。窒素雰囲気下で、ラウリルメタクリレート20  
5 重量部、n-ブチルアクリレート65重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート15重量部、パーブチルO（日本油脂（株）製の商品名）5.0重量部の混合溶液を約1時間かけてキシレンに滴下した。110℃で2時間反応させ、フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を得た。得られたフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液について重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフ法によりポリスチレン換  
10 算した値で求めたところ、7000であった。

次いで、実施例8のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてこの（メタ）アクリル系共重合物液を用いたこと以外は、実施例8と同様にして、非水系コーティング剤を調製した。

実施例5～8および比較例4～6の各非水系コーティング剤の物性を調べるため、  
15 塗装膜および塗液の表面張力の測定、色分かれ防止性能の評価、消泡性能の評価、ベリング性能（バーコーターの痕跡の有無）、塗液の接触角測定、基材湿潤性能の評価を、前記水系コーティング剤の時と同様の方法で行った。

なお、比較のため、ブランク試験およびグラノール試験を行った。フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を全く添加しなかったこと以外は、実施例5と同様にして  
20 コーティング剤を調製してブランクCとし、実施例5のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてグラノール450（共栄社化学（株）製の商品名）を用いたこと以外は、実施例5と同様にしてコーティング剤を調製してグラノール試料Cとした。

ブランクおよびグラノール試料の塗装膜および塗液の表面張力の測定、色分かれ防止性能の評価、消泡性能の評価、レベリング性能の評価を行った。

- また、基材湿潤性能の評価は、ブランク試験およびポリフロー試験を行った。フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液を全く添加しなかったこと以外は、実施例 8 と
- 5 同様にしてコーティング剤を調製してブランク D とし、実施例 8 のフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物液に代えてポリエーテル変性シリコーン 100% であるポリフロー KL 250（共栄社化学（株）製の商品名）を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にしてコーティング剤を調製してポリフロー B 試料とした。

- ブランクおよびポリフロー B 試料の塗装膜および塗液の表面張力の測定、塗液の接
- 10 触角測定、基材湿潤性能の評価を行った。

それぞれの結果を表 7 ～ 11 に示す。

表 7

	表面張力 ( $\mu\text{N/cm}$ )	
	塗装膜	塗液
実施例 5	37	26.8
実施例 6	36	26.3
実施例 7	37	26.6
実施例 8	31	22.1
比較例 4	—	—
比較例 5	36	27.3
比較例 6	30	29.2
ブランク C	36	27.3
ブランク D	31	29.5
グラノール B	33	26.2
ポリフロー B	29	28.8

表 8

	色分かれ防止性			
	$\Delta L$	$\Delta a$	$\Delta b$	$\Delta E$
実施例 5	-0.07	-0.05	-0.13	0.15
ブランク C	-0.92	0.08	0.21	0.92

表 9

	消泡性能 (消泡までの時間)
実施例 6	10 秒
ブランク C	280 秒

表 10

	レベリング性能 (バーコーターの痕跡の有無)
実施例 7	なし
ブランク C	あり

5

表 11

	P T F E 板への塗液の 接触角 (°)	基材湿潤性能
実施例 8	22.2	濡れる
比較例 6	51.1	濡れず
ブランク D	52.2	濡れず
ポリフロー B	50.1	濡れず

表 7～11 から明らかなとおり、実施例 5～7 のコーティング剤は比較例 4、5、ブランクに比べて、塗液の表面張力が低下しているが、塗装膜の表面張力の低下がな

く、色分かれ防止性能、消泡性能、レベリング性能が向上していた。

また、実施例 5～7 のコーティング剤は、以上の優れた性能を有するが、グラノール試料のような塗装膜の表面張力の低下はない。

- さらに、実施例 8 のコーティング剤は、比較例 6、ブランクおよびポリフロー B 試料に比べて、塗液の表面張力が低下しているが、塗装膜の表面張力の低下がなく、PTFE 板における塗液の接触角が低下し、基材に対する湿潤性能が向上した。

#### 産業上の利用可能性

- 本発明のコーティング剤用表面張力制御剤は、塗装膜の表面張力を適度に調整するのに有効である。このコーティング剤用表面張力制御剤を含有するコーティング剤からは、上塗り適性や耐汚染性に優れた塗装膜を得ることができる。また、本発明のコーティング剤用表面張力制御剤は、色分かれ防止性能、消泡性能およびレベリング性能、基材湿潤性能にも優れており、コーティング剤の色分かれ防止剤や消泡剤、レベリング剤、基材湿潤剤としても用いることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. フッ素置換アルキル（メタ）アクリレートモノマー（A）と、アルキル（メタ）アクリレートモノマー（B）と、ヒドロキシ基またはエーテル基含有アルキル（メタ）アクリレートモノマー（C）とが共重合しており、（A）：{（B）＋（C）} が 3～60 重量部：40～97重量部であるフッ素含有（メタ）アクリル系共重合物を成分とするコーティング剤用表面張力制御剤。
2. フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物は、前記モノマー（A）と、前記モノマー（B）と、前記モノマー（C）と、スチレン、アルキルビニルエーテル、 $\alpha$ -オレフィン、無水マレイン酸から選ばれる少なくとも1種類のビニルモノマー（D）とが共重合していることを特徴とする請求項1に記載のコーティング剤用表面張力制御剤。
3. 前記フッ素含有（メタ）アクリル系共重合物の重量平均分子量が1500～30000であることを特徴とする請求項1に記載のコーティング剤用表面張力制御剤。
4. 前記モノマー（A）が、炭素数2～18のパーフルオロアルキル基を含有するアルキル（メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項1に記載のコーティング剤用表面張力制御剤。
5. 前記モノマー（B）が、炭素数1～30のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項1に記載のコーティング剤用表面張力制御剤。
6. 前記モノマー（C）が、下記式（1）
$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CO}-\text{O}-\text{A} \cdots (1)$$



(式(1)中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基、 $-A$ は炭素数2～4のヒドロキシアルキル基、そのアルキル置換基、炭素数1～18のアルキル基を含有するアルキルモノアルキレングリコール基、炭素数1～18のアルキル基を含有するアルキルポリアルキレングリコール基、炭素数2～18のアルケニル基を含有するアルケニルモノアルキレングリコール基、炭素数2～18のアルケニル基で置換されたポリアルキレングリコール基)で示される少なくとも一種類のヒドロキシ基またはエーテル基含有アルキル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1に記載のコーティング剤用表面張力制御剤。

7. フッ素置換アルキル(メタ)アクリレートモノマー(A)と、アルキル(メタ)アクリレートモノマー(B)と、ヒドロキシ基またはエーテル基含有アルキル(メタ)アクリレートモノマー(C)とが共重合しており、 $(A) : \{(B) + (C)\}$ が3～60重量部：40～97重量部であるフッ素含有(メタ)アクリル系共重合物を成分とするコーティング剤用表面張力制御剤を、含有していることを特徴とするコーティング剤。

8. フッ素含有(メタ)アクリル系共重合物は、前記モノマー(A)と、前記モノマー(B)と、前記モノマー(C)と、スチレン、アルキルビニルエーテル、 $\alpha$ -オレフィン、無水マレイン酸から選ばれる少なくとも1種類のビニルモノマー(D)とが共重合していることを特徴とする請求項7に記載のコーティング剤。

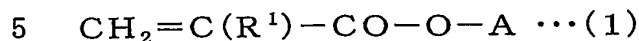
9. 前記フッ素含有(メタ)アクリル系共重合物の重量平均分子量が1500～30000であることを特徴とする請求項7に記載のコーティング剤。

10. 前記モノマー(A)が、炭素数2～18のパーフルオロアルキル基を含有するアルキル(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項7に記載のコーテ

ィング剤。

11. 前記モノマー (B) が、炭素数 1～30 のアルキル基を有するアルキル (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項 7 に記載のコーティング剤。

12. 前記モノマー (C) が、下記式 (1)



(式 (1) 中、 $\text{R}^1$  は水素原子またはメチル基、 $-\text{A}$  は炭素数 2～4 のヒドロキシアルキル基、そのアルキル置換基、炭素数 1～18 のアルキル基を含有するアルキルモノアルキレングリコール基、炭素数 1～18 のアルキル基を含有するアルキルポリアルキレングリコール基、炭素数 2～18 のアルケニル基を含有するアルケニルモノアル

10 キレングリコール基、炭素数 2～18 のアルケニル基で置換されたポリアルキレングリコール基) で示される少なくとも一種類のヒドロキシ基またはエーテル基含有アルキル (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項 7 に記載のコーティング剤。

13. 前記コーティング剤の成分が、アクリル系樹脂であることを特徴とする請求項 7 に記載のコーティング剤。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010083

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C09D133/16, C09D7/06, C08F220/22, C08F220/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C09D133/00-133/26, C09D7/06, C08F220/00-220/70, B01F17/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-309455 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 24 November, 1998 (24.11.98), Claims 7, 11; Par. Nos. [0001], [0016], [0059], [0037], [0066], [0070], [0084] to [0086]; examples & US 6313244 B1	1-13
X	JP 5-192633 A (Konica Corp.), 03 August, 1993 (03.08.93), Claims; Par. Nos. [0033], [0043]; examples & EP 552618 A1	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 September, 2004 (28.09.04)

Date of mailing of the international search report  
26 October, 2004 (26.10.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010083

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-30825 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 February, 1991 (08.02.91), Claims; page 2, upper right column, line 3 to lower left column, line 1; page 4, lower left column, line 9 to page 5, upper right column, line 6; tables 1 to 2 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> C09D133/16, C09D7/06, C08F220/22, C08F220/26		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. <sup>7</sup> C09D133/00-133/26, C09D7/06, C08F220/00-220/70, B01F17/52		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-309455 A(大日本インキ化学工業株式会社)1998. 11. 24 請求項7, 11, 段落0001, 0016, 0059, 0037, 0066, 0070, 0084-0086、実施例 & US 6313244 B1	1-13
X	JP 5-192633 A(コニカ株式会社)1993. 08. 03 特許請求の範囲、段落0033, 0043、実施例 & EP 552618 A1	1-13
X	JP 3-30825 A(大日本インキ化学工業株式会社)1991. 02. 08 特許請求の範囲、2頁右上欄3行~同頁左下欄1行、4頁左下欄9行~5頁右上欄6行、表1~2 (ファミリーなし)	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 28. 09. 2004	国際調査報告の発送日 26.10.2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤原 浩子	4 V 9155
電話番号 03-3581-1101 内線 3483		